Über

MERKAPTANE DER ANTHRACHINONREIHE

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DER

PHILOSOPHISCHEN DOKTORWÜRDE

VORGELEGT DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

ALBERT-LUDWIGS-UNIVERSITÄT

ZU

FREIBURG IM BREISGAU

VON

LUDWIG RICHTER

AUS

NEUNKIRCHEN (BEZ. TRIER)

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

FREIBURG I. BR.
BUCHDRUCKEREI EUGEN PARKKOIN
1910

Prodekan: Referent:

Geh. Rat Prof. Dr. Lüroth **Prof. Dr. Gattermann**

Meinen lieben Eltern
in Dankbarkeit gewidmet.

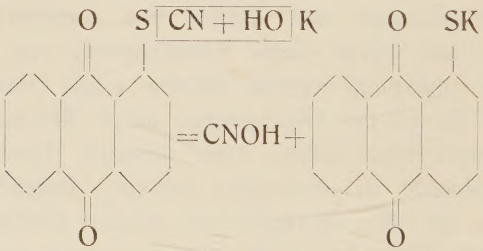
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543126_0129

Über Merkaptane der Anthrachinonreihe.

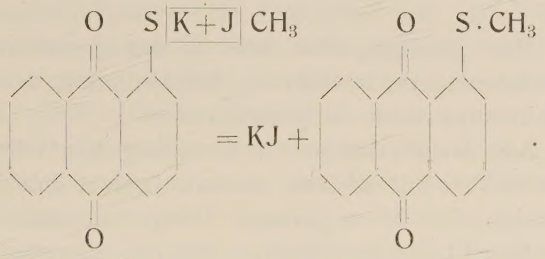
Während bis vor kurzem Merkaptane der Anthrachinonreihe nicht bekannt waren, ist in letzter Zeit eine ganze Anzahl dieser Stoffe dargestellt worden nach einer Reaktion, die von Gattermann aufgefunden worden ist. Es war eine ganze Reihe von Versuchen, diese Merkaptane zu erhalten, fehlgeschlagen, ehe es gelang, in der Spaltung der Anthrachinonrhodanide einen Weg zu finden, der endlich zum Ziele führte. Während in anderen Reihen Rhodanide aus den entsprechenden Diazoverbindungen nur mittels der Sandmeyerschen Reaktion, das heisst unter Zuhilfenahme von Kupferrhodanür gewonnen werden können, zeigte Gattermann, dass der Ersatz der Diazogruppe durch Rhodan in der Anthrachinonreihe schon beim blossen Kochen der Diazorhodanide in wässeriger Lösung stattfindet, eine Reaktion, die ihre Analogie nur in dem Verhalten der Diazojodide hat. Es ist dies das Verfahren, nach dem im hiesigen Laboratorium inzwischen eine grosse Anzahl von Rhodaniden der Anthrachinonreihe dargestellt worden ist, und das auch ich im Laufe meiner Arbeit mehrmals anwenden konnte. Es war nun zu erwarten, dass man durch Spaltung dieser Rhodanide zu den gesuchten freien Merkaptanen gelangen würde. Aber während bisher Rhodanide entweder durch Salzsäure oder durch Schwefelalkalien gespalten werden konnten, versagten hier beide Mittel. Salzsäure bewirkte weder in wässeriger, noch in alkoholischer oder Eisessiglösung

eine Spaltung des Rhodanids; selbst im Bombenrohr liess sich unter diesen Bedingungen kein Merkaptan gewinnen. Andererseits führte auch die Behandlung mit Schwefelalkalien nicht zum Ziele, da bei ihrer Anwendung eine Reduktion der CO-Gruppen nicht zu umgehen war. Eine Rückoxydation derselben war aber nicht möglich, ohne zugleich die Merkaptangruppe in Mitleidenschaft zu ziehen, wobei leicht Disulfide oder gar Sulfosäuren entstanden. Es war deshalb sehr wichtig, dass Gattermann ein Mittel fand, welches gestattete, die Rhodangruppe aufzuspalten, ohne zugleich reduzierend zu wirken. Eine 10 %ige alkoholische Kalilösung, bisweilen sogar wässeriges Alkali, war imstande, die Rhodanide der Anthrachinonreihe in der Hitze glatt zu verseifen, eine Reaktion, die nach folgendem Schema stattfindet:



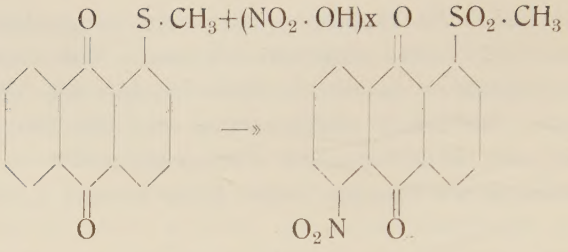
Aus der meist tiefblauen oder violetten Lösung seines Alkalisalzes kann das freie Merkaptan durch Ansäuren leicht erhalten werden. Eine besondere Bedeutung haben diese Merkaptane neuerdings dadurch erlangt, dass sie Wolle direkt anfärben, indem sie in bisher noch nicht aufgeklärter Weise als Disulfide auf die Faser ziehen und sehr schöne, echte Ausfärbungen liefern. Die leichte Umwandlung in Disulfid, schon bei der blossen Berührung mit Luft, ist der Grund, warum

die freien Merkaptane schwer rein zu gewinnen sind und fast nicht analysiert wurden. Von besonderer Wichtigkeit ist jedoch die Tatsache, dass die Alkalisalze dieser Stoffe sehr reaktionsfähig sind und beim Kochen mit den entsprechenden Halogenderivaten in glatter Reaktion die verschiedensten Ester liefern; z. B.:



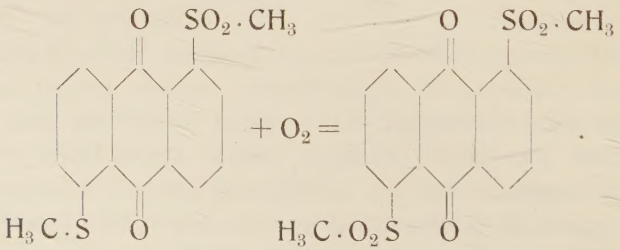
Nach diesem Verfahreu wurde zuerst von Herzog der Methyläther des α-Anthrachinonmerkaptans dargestellt, der das Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit bilden sollte.

Mir wurde die Aufgabe gestellt, von diesem Methyläther ausgehend, durch Nitrierung zu Nitroderivaten zu gelangen und aus diesen auf folgendem Wege zu neuen Merkaptanen zu gelangen. Die Reduktion der Nitroverbindungen führt zu Aminen, in denen die Amidogruppe nach Gattermann durch Rhodan ersetzt werden kann, und diese Rhodanide liefern durch Verseifung nach der oben erwähnten Reaktion leicht die entsprechenden Merkaptane. Bei der Ausführung dieser Versuchsreihe zeigte sich jedoch, dass, wie Herzog bereits beim entsprechenden Äthyläther gefunden hatte, der Methyläther nicht nitriert werden konnte, ohne dass zugleich eine Sulfonbildung eintrat. Die Salpetersäure wirkte also nicht nur nitrierend, sondern auch oxydierend ein, nach dem Schema:



Man gelangte also nicht zu den gesuchten Nitro-Merkaptanäthern, sondern zu Nitrosulfonen, deren Konstitution nun noch zu beweisen war.

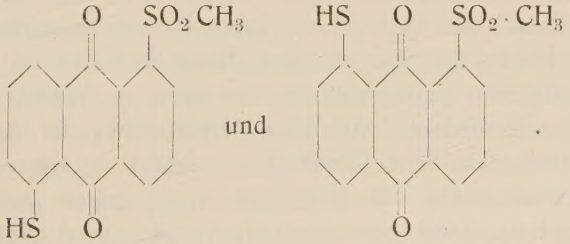
Aus den Produkten der Nitrierung des Methyläthers konnten drei Nitroderivate isoliert werden, jedoch ergab sich das eine in zu geringer Menge, als dass Analyse und Konstitutionsbestimmung möglich gewesen wären. Die beiden anderen Derivate wurden als Mononitrosulfone charakterisiert. Um den Sitz der Nitrogruppe festzustellen, wurde folgender Weg eingeschlagen: Aus den entsprechenden Merkaptanen, die sich nach den bereits erwähnten Reaktionen ergaben, wurden mit Jodmethyl die beiden Methyläther und aus diesen durch Oxydation mit Chromsäure die Disulfone dargestellt z. B.:



Ich will vorläufig das eine dieser Dimethylsulfone, das erst über 360° schmolz, als Disulfon I, das zweite, vom Schmelzpunkt 318°, als Disulfon II bezeichnen.

Die nächste Aufgabe bestand nun darin, diese

beiden Sulfone mit anderen Dimethylsulfonen von bekannter Konstitution zu vergleichen. Da zu diesem Zwecke nur das von Aseff dargestellte 1-4-Dimethylsulfon vom Schmelzpunkt 281° zur Verfügung stand, so mussten andere Disulfone erst neu gewonnen werden. Nun war aber als wahrscheinlich anzunehmen, dass die Nitrogruppe α-Stellungen besetzt hatte. Deshalb wurden zum Vergleich vorerst die fehlenden 1-5- und 1-8-Dimethylsulfone dargestellt und es zeigte sich, dass diese für den weiteren Verlauf der Untersuchung auch ausreichten. Das 1-8-Dimethylsulfon schmolz bei 316° und zeigte sich identisch mit dem Disulfon II; das 1-5-Dimethylsulfon war, wie das Disulfon I, bei 360° noch nicht geschmolzen, auch stimmen noch einige andere Eigenschaften der beiden Stoffe, z. B. Löslichkeit, Krystallverhältnisse mit einander überein, sodass man mit genügender Sicherheit diese beiden Stoffe ebenfalls als identisch bezeichnen kann. Die beiden gefundenen Merkaptane wären demnach das 1-5- und das 1-8-Methylsulfonmerkaptan:



Experimenteller Teil.

Das eigentliche Ausgangsmaterial zu der vorliegenden Arbeit war das α-Amido-Anthrachinon, das mir durch die Güte der Farbenfabriken vorm. Fried. Bayer & Co. in Elberfeld reichlich zur Verfügung stand. Um zu dem Methyläther des α-Merkaptananthrachinons zu gelangen, stellte ich nach Gattermann und Herzog aus dem Amin das entsprechende Rhodanid und aus diesem endlich über das Merkaptan den gesuchten Äther dar. Da eine grosse Menge dieses Stoffes zur Ausführung dieser Arbeit nötig war, wurde seine Darstellung genau ausgearbeitet und es sei mir deshalb gestattet, einige Angaben darüber zu machen, soweit sie die Vorschrift von Herzog ergänzen.

Bei der Darstellung der α-Diazoverbindung wurde in Erwägung gezogen, dass dieser Stoff sowohl in konzentrierter Schwefelsäure, als auch in Wasser löslich ist. Es bedeutet also eine Verbesserung der Ausbeute, wenn man beim Lösen des α-Amins in konzentrierter Schwefelsäure mit möglichst wenig Säure auskommt, da man dementsprechend zum späteren Ausfällen des Diazosulfats aus dieser Lösung weniger Eis braucht und dennoch eine vollständige Ausfällung erreicht. Um 100 g α-Amidoanthrachinon zu diazotieren, stellt man die nötige Nitrosylschwefelsäure dar, indem man nach Herzog 45 g Natriumnitrit in 500 ccm konzentrierter Schwefelsäure löst. Ferner löst man unter Rühren 30 g des Amins in 100 ccm Schwefelsäure und gibt dann

langsam, ohne dass ein Tropftrichter nötig wäre, 150 ccm der Nitrosylschwefelsäure zu. Nach etwa einer Stunde gibt man wieder 30 g fein pulverisiertes Amin zu dem Reaktionsgemisch und fügt nach eingetretener Lösung weitere 150 ccm Nitrosylschwefelsäure zu. Nach Verlauf einer weiteren Stunde trägt man das übrige Amin ein und kann dann auch langsam den Rest der Nitrosylschwefelsäure hinzufügen. Nachdem die Diazotierung beendet ist, gibt man 1750 g zerkleinertes Eis in einen Stutzen, der sich in einer Mischung aus Eis und Kochsalz befindet. In diesen Stutzen giesst man unter Umrühren in langsamem Strahl die Diazolösung, wobei man darauf achtet, dass die Temperatur unter 0° bleibt. Man filtriert nach einiger Zeit das ausgefallene Diazosulfat an der Nutsche ab, wobei man nicht zu stark absaugt, da sich sonst der zusammengepresste Kuchen zu schwer wieder löst. Die abfiltrierte Diazoverbindung löst man in Wasser von ca. 60°, wozu 5—6 Liter erforderlich sind. Wenn die Lösung beendet ist, dürfen auf dem Boden des Gefässes keine bräunlichen Brocken mehr liegen, auch darf die Trübung, die die Flüssigkeit vollständig undurchsichtig macht, nicht mehr braun, sondern sie muss grünlich aussehen. Ist dieser Zustand erreicht, so filtriert man unter Zuhilfenahme von Nutschen und Faltenfiltern möglichst rasch ab, ehe die Lösung beim Erkalten einen Teil des Diazosulfats wieder ausscheiden kann. Das heisse Filtrat sieht, wenn es gesättigt ist, rot aus; man fügt es zu einer Lösung von 50 g Rhodankalium in 200 ccm Wasser und zieht den Rückstand noch ein zweites mal mit heissem Wasser aus, wobei man eine goldgelbe Lösung erhält. Zum Verkochen der Diazolösnng mit Rhodankalium muss man ein sehr geräumiges Gefäss nehmen, da das zuerst entstehende Diazorhodanid seinen Stickstoff unter starkem Aufblähen abgibt. Das Rhodanid

endlich, ist um so reiner, je heller gelb es ist; man filtriert es an der Nutsche ab und wäscht erst mit Wasser und dann mit Alkohol aus, um ein schnelleres Trocknen zu ermöglichen. Nach dem Abpressen auf Tontellern und beendetem Trocknen wird das Rhodanid fein pulverisiert und gesiebt. Die Ausbeute beträgt bis 89% der Theorie. Nunmehr ist die Substanz fertig zur Verarbeitung auf α-Merkaptan und dessen Methyläther. Wollte man die gesamte Menge des Rhodanids in einer Operation auf diesen Äther verarbeiten, so wäre es nicht zu umgehen, dass bei der längeren Dauer des Verseifens und Filtrierens ein Teil des Merkaptans durch Oxydation an der Luft verloren ginge. Ausserdem kann beim Verkochen mit Jodmethyl unter Umständen ein so heftiges Stossen eintreten, dass dadurch die ganze Ausbeute gefährdet würde. Deshalb ist es vorteilhaft, das Rhodanid in Anteilen zu je 10 g zu verseifen. Im einzelnen verfuhr ich folgendermassen: 10 g Rhodanid wurden langsam in 40 ccm heissen Alkohol eingetragen, so dass eine gleichmässige Paste entstand, und darauf mit 100 ccm einer 10%igen heissen Lösung von alkoholischem Kali versetzt. Es wurde ungefähr eine halbe Minute gekocht und darauf durch heisses Wasser das Volumen der Flüssigkeit auf 250 ccm gebracht. Nach kurzem Absitzenlassen wurde an der Nutsche abfiltriert, wobei der Schlamm erst zuletzt auf das Filter gebracht wurde. Da die alkalische Flüssigkeit ohnedies nicht immer gut filtriert, ist es von Wert, durch diesen kleinen Kunstgriff die Operation etwas zu beschleunigen. Der Niederschlag wurde ausgewaschen und die tiefviolette, alkalische Lösung des Merkaptans, deren Volumen nun etwa 500 ccm betragen soll, in einen Erlenmeyer gegossen, der 2,8—3 ccm Jodmethyl enthielt. Die Farbe der Lösung schlug bald in grün um, und nach kurzer Zeit schied sich auch der Methyläther in gelbbraunen

Flocken ab. Während des Kochens, das etwa 5 Minuten erfordert, muss fortwährend geschüttelt werden, da sonst das Jodmethyl ein so heftiges Stossen verursacht, dass unter Umständen der Kolben zertrümmert werden kann. Nach beendeter Reaktion giesst man in kaltes Wasser und filtriert ab, nachdem der Niederschlag sich abgesetzt hat. Das Filtrat ist tiefrot gefärbt und enthält wahrscheinlich das α-Oxyderivat, das beim Verkochen des Diazosulfats neben dem α-Rhodanid entsteht, denn Säuren fällen aus der Lösung unter Entfärbung einen rotbraunen Niederschlag. Die vereinigten Rückstände der einzelnen Verseifungen wurden getrocknet, sorgfältig pulverisiert und noch ein zweites mal auf Methyläther verarbeitet, wobei stets noch einige Gramm des Äthers gewonnen wurden. Die Ausbeute konnte bis zu 86% der Theorie gesteigert werden.

Nitrierung des α-Methylthioanthrachinons.

Wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, konnte eine Einführung der Nitrogruppe in den Methyläther des α-Merkaptananthrachinons nicht bewirkt werden, ohne dass zugleich am Schwefel eine Oxydation des Äthers zum Sulfon stattfand. Mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure trat keine Nitrierung ein, ebensowenig mit Salpetersäure in einer Lösung von Eisessig. Erst durch Behandeln der in konzentrierter Schwefelsäure gelösten Substanz mit konzentrierter Salpetersäure vom spez. Gew. 1,4 trat der gewünschte Erfolg ein, und zwar verfuhr ich folgendermassen: 30 g Methyläther, der für die Reaktion nicht umkrystallisiert zu werden brauchte, wurden mit 50 ccm konzentrierter Schwefelsäure zu einem Brei verrieben. Nachdem sich das Gemisch wieder abgekühlt hatte, wurden langsam 20 ccm Salpetersäure von der oben erwähnten Konzentration hinzugefügt,

wobei durch Kühlung die Temperatur unter 50° gehalten wurde. Aus dem schwärzlichen Brei war inzwischen eine rote, klare Lösung geworden. Diese wurde nun langsam auf 160° erhitzt, wobei die Flamme jedesmal entfernt wurde, wenn das Sieden sehr lebhaft zu werden begann. Nach dem Erkalten wurde die jetzt orange gefärbte Lösung auf zerkleinertes Eis gegossen und an der Nutsche abfiltriert. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Wasser und Alkohol wurde der hellgelbe Niederschlag auf einem Tonteller getrocknet und nach dem Pulverisieren durch ein feines Haarsieb getrieben. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug, auf Mononitroverbindung gerechnet, 94% der Theorie.

Die Trennung der Nitroderivate.

Wie bereits erwähnt, konnten aus den Produkten der Nitrierung des Methyläthers drei verschiedene Nitroderivate isoliert werden. Um den Gang der Trennung besser darstellen zu können, sollen diese drei Stoffe zuerst eingehend beschrieben und wie es in der Einleitung geschehen, als Nitroderivat I, II und III bezeichnet werden.

Nitroderivat I krystallisiert aus Eisessig in hellgelben, sich verfilzenden Nädelchen vom Schmelzpunkt 311°. Wenn die Lösung rasch auskrystallisiert, so erscheinen die Krystalle unter dem Mikroskop stets als kleine Strahlenbüschel; kühlt man die Lösung dagegen langsam ab, so können diese Nadelbüschel ziemlich gross werden. Im Liter Eisessig lösen sich etwa 11 g dieses Stoffes; wenn die Lösung gesättigt ist, so fällt ein beträchtlicher Teil schon in der Hitze aus.

Nitroderivat II löst sich ebenfalls in Eisessig und krystallisiert aus dieser Lösung bei langsamer Abkühlung in gut ausgebildeten Prismen von etwa 1 mm Länge.

Diese Prismen können auch strahlig zusammenstehen und sind meist orange, in sehr reinem Zustande jedoch zitronengelb gefärbt. Wird die Lösung der Substanz rasch abgekühlt oder kratzt man die Wände des Gefässes mit einem Glasstabe, so fällt ein Krystallbrei aus, der unter dem Mikroskop ein anderes Bild bietet. Die Kryställchen zeigen unter Umständen von den Prismenflächen nichts mehr und man erblickt nur kleine Blättchen vom Aussehen eines flachen Rhomboeders oder aber kurze Kryställchen, die an zwei Seiten zugespitzt sind. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei 238°; im Liter heissen Eisessigs lösen sich etwa 40 g.

Nitroderivat III löst sich in Eisessig und allen anderen üblichen Lösungsmitteln unter fast denselben Bedingungen wie das Derivat II und deshalb war eine quantitative Trennung dieser beiden Stoffe unmöglich. Kristalle von III konnten nur erhalten werden, wenn ein Lösung des Gemenges einen Tag oder zwei Tage ruhig stehen blieb. Neben den Prismen von II waren dann manchmal grosse, fiederförmige Krystallmassen vorhanden, die von mattgelber Farbe und durchscheinend waren. Beim Trocknen an der Luft oder beim Auswaschen mit Wasser wurden sie jedoch blind und undurchsichtig; augenscheinlich lag also eine Verbindung mit Eisessig vor. Der Stoff konnte nicht rein erhalten werden und aus diesem Grunde wurde auch kein Schmelzpunkt bestimmt, jedoch charakterisierte ihn eine Reduktion zum Amin als Nitroderivat.

Die Hauptschwierigkeiten der Trennung dieser Derivate bestehen darin, dass Nitro I sich in Eisessig schwer löst, während man zur Weiterverarbeitung von mindestens 100 g Rohprodukt ausgehen muss. Um die ganze Masse 1 mal umzukrystallisieren, braucht man daher schon 5 Liter Eisessig. Ferner ist es sehr schwierig, Nitro II rein zu erhalten, da dieser Stoff leicht durch

Nitro I verunreinigt oder durch Nitro III am Krystallisieren verhindert wird.

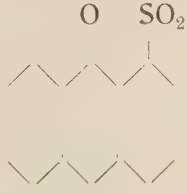
Zur Trennung der Nitrierungsprodukte verfuhr ich folgendermassen: Ein Liter Eisessig wurde in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt; darauf wurden 20 g des fein pulverisierten Gemisches der Nitroderivate eingetragen. Nachdem sich fast alles gelöst hatte, wurde von den Verunreinigungen abfiltriert und das Filtrat abgekühlt. Bei etwa 35° ist die grösste Menge von Nitro I ausgefallen; man filtriert ab, untersucht unter dem Mikroskop, ob neben den Nadelbüscheln von I viele der kleinen Rhomboederchen vorhanden sind, die aus Nitro II bestehen. Je nach den Umständen wird man den schwerlöslichen Anteil noch 2—3 mal umkrystallisieren müssen, ehe das Nitroderivat I rein ist. Der Grad der Reinheit wurde stets unter dem Mikroskop geprüft, das bei dieser Trennung eine viel bessere Kontrolle gestattet als die Schmelzpunktbestimmung. Die Mutterlaugen ergaben beim Stehenlassen Ausfällungen von unreinem Nitro I, die durch Umkrystallisieren auf reines Produkt verarbeitet wurden. Von den Mutterlaugen wurde nun manchmal ein Teil abdestilliert, um eine Einengung der Lösung und zugleich ein Wiedergewinnen des Eisessigs zu erreichen, der in sehr grossen Mengen verbraucht wurde. Dabei zersetzte sich jedoch ein Teil der Substanz und es bildeten sich aus den hellgelben Nitroverbindungen orange gefärbte Produkte, die schwierig zu entfernen waren und die Krystallisation erschwerten. Deshalb wurden die Mutterlaugen mit viel Wasser verdünnt und ausserdem ein Teil des Eisessigs durch Alkali neutralisiert. Die abgeschiedene Fällung wurde abfiltriert, getrocknet und sehr fein verteilt. Dann wurde sie mit einer Menge Eisessig erhitzt, die zur Lösung nicht vollständig ausreichte. Der Rückstand bestand hauptsächlich aus dem schwerlöslichen

Nitro I, von dem abfiltriert wurde. Bei 70—80° wurde noch einmal abfiltriert von einer Fällung, die ebenfalls noch eine grosse Menge Nitro I enthielt. Nunmehr fiel aus dem Filtrat ein Produkt aus, das bei mehrmaligem Umkrystallisieren die reine Nitroverbindung II lieferte. Wie bereits erwähnt, konnten Krystalle des dritten Derivates nur erhalten werden, wenn die Mutterlaugen längere Zeit standen, und es bildeten sich mitunter fiederförmige Individuen von fast 1 cm Länge aus. Es wurde versucht, auch diesen Stoff rein zu erhalten, und zu diesem Zweck wurden die Krystalle aus dem Gemenge ausgelesen. Beim Umkrystallisieren ergaben sich jedoch als der grössere Anteil die Prismen von Nitro II, während Nitro III fast ganz in Lösung blieb. Es gelang deshalb hier nicht, genügend reines Material zu erhalten.

Aus dem Rohprodukt konnten etwa 30% Nitro I, 10% Nitro II und weniger als $^1/_{10}$% Nitro III rein gewonnen werden. Der Rest bildet wahrscheinlich ein Gemenge von II und III, das sich gegenseitig am Krystallisieren hindert. Tatsächlich sind schätzungsweise vorhanden von Nitro I mindestens 35% und von Nitro II ungefähr 30%.

Im folgenden werden, der Ortsbestimmung vorausgreifend, bei den einzelnen Stoffen die Konstitutionsformeln angegeben.

1-Methylsulfon-5-Nitro-Anthrachinon.



Die Darstellung und Reingewinnung dieses Derivats

ist bereits eingehend beschrieben worden; es ist die Nitroverbindung vom Schmelzpunkt 311°.

Analyse:

0,1971 g Substanz gaben 7,48 ccm Stickstoff bei 19° und 746 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_9O_6NS$ (Mol.-Gew. 331,15)	
N 4,23%	N 4,26%

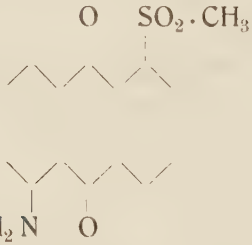
0,1870 g gaben 0,1301 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 9,68%	S 9,55%.

0,1902 g gaben 0,3800 g CO_2 und 0,0473 g H_2O.

Berechnet:	Gefunden:
C 54,36%	C 54,49%
H 2,80%	H 2,78%.

Reduktion des Nitroderivats zum Amin.



Die Reduktion des Nitroderivates zum Amin wurde durch Schwefelnatrium ($Na_2S + 9\,H_2O$) in schwach alkalischer Lösung bewirkt. Durch Schwefelnatrium wird jedoch nicht nur die Nitrogruppe reduziert, sondern auch die CO-Gruppen werden angegriffen. Diese Veränderungen an den CO-Gruppen können jedoch durch Oxydation mittels Luftsauerstoffs wieder rückgängig ge-

macht werden. Um diese Verhältnisse zu untersuchen, wurde das schon erwähnte 1-8-Dimethylsulfon, bei dem eine Reduktion der Sulfongruppen unter den gegebenen Bedingungen ausgeschlossen ist, mit alkalischem Schwefelnatrium behandelt. Der gelbe Stoff ging sofort beim Kochen mit dunkelvioletter Farbe in Lösung und aus dieser Lösung schieden sich schwarzviolette, lange Nadeln aus. Am Rande der Lösung traten jedoch alsbald wieder weisse, kleine Nädelchen des Sulfons auf, und auch die violette Krystallmasse färbte sich beim Stehen an der Luft wieder gelblich. Durch Umkrystallisieren konnte das Ausgangsmaterial rein zurückgewonnen werden. Für die Reduktion des Nitroderivats ergibt sich aus diesen Erscheinungen demnach die Lehre, mit geringem Überschuss von Schwefelnatrium und in schwach alkalischer Lösung zu reduzieren und eventuell noch eine Oxydation mit Luftsauerstoff vorzunehmen. Zur Darstellung der Base wurde folgendermassen vorgegangen: 10 g sehr fein verteiltes Nitrosulfon wurden mit 100 ccm Wasser aufgeschlämmt und mit 5 ccm verdünntem Ammoniak versetzt. Dann wurden 15 g krystallisiertes Natriumsulfid in etwa 50 ccm heissem Wasser aufgelöst und zu der Aufschlämmung des Nitroderivates gefügt. Das Reaktionsgemisch wurde beim Kochen sofort grün und im Laufe von 10 Minuten setzte sich ein violetter Krystallbrei ab, der aus Nadeln des Amins bestand. Nachdem mit Wasser etwas verdünnt worden war, wurde ungefähr 1 Stunde lang ein Luftstrom durch das Gemisch gesaugt, um die CO-Gruppen zu regenerieren. Dann wurde mit viel Wasser versetzt und erst abfiltriert, nachdem der Niederschlag sich gut abgesetzt hatte. Das violette Filtrat enthält noch immer fremde Reaktionsprodukte, denn mit Säuren kann man einen roten, voluminösen Niederschlag fällen, aber die Ausbeute an Amidosulfon beträgt immerhin

85 90% der Theorie. Aus Eisessig konnten sehr schöne, schwarz-violette Nadeln dieser Base gewonnen werden, jedoch ging die Krystallisation nur träge vor sich, ausserdem blieb etwa die Hälfte der Substanz in der Lösung zurück. Es ist daher vorteilhafter, aus Pyridin umzukrystallisieren. Man wendet auf 1 g Substanz 50 ccm dieses Lösungsmittels an und erhält schöne Nädelchen von lebhaft rotvioletter Farbe. Durch Verdünnen mit Wasser gewinnt man eine zweite Ausbeute von schwarzvioletten Krystallnadeln. Der Schmelzpunkt der reinen Substanz lag bei 264°.

Analyse:

0,1999 g gaben 0,4397 g CO_2 und 0,0718 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{11}O_4$ N S (Mol.-Gew. 301,17)	
C 59,77%	C 59,98%.
H 3,68%	H 4,02%.

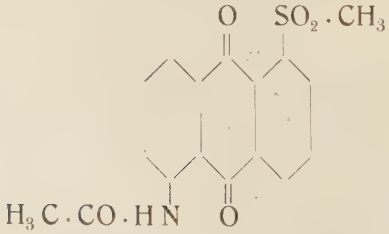
0,1894 g gaben 0,1454 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 10,65%	S 10,54%

0,1866 g gaben 7,5 ccm Stickstoff bei 16° und 747 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,65%	N 4,58%.

Acetylderivat.



Aus dem Amidosulfon wurde zur Charakterisierung das Acetylderivat dargestellt. Die Ausführung dieser

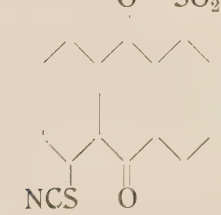
Reaktion geschah auf folgende Weise: 1 g Amin wurde mit 10 ccm Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 1 Stunde lang gekocht. Nach einiger Zeit schlug die violette Farbe der Lösung nach braun um, und zugleich begann sich die Acetylverbindung auszuscheiden. Da dadurch ein lästiges Stossen eintrat, wurde das ausgeschiedene Produkt durch Zusatz von 10 ccm Eisessig wieder in Lösung gebracht. Nach beendeter Reaktion wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen und solange verrührt, bis die öligen Tropfen von Essigsäureanhydrid verschwunden waren und das Acetylderivat sich in Flocken abgeschieden hatte. Es wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und aus Eisessig umkristallisiert, wozu für 1 g Substanz etwa 25 ccm erforderlich waren. Die erhaltenen Krystalle, rotbraune, mikroskopische Nädelchen, schmolzen bei 320°, nachdem sie schon bei 315° angefangen hatten, sich zusammenzuziehen. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie.

Analyse:

0,1995 g gaben 7,1 ccm Stickstoff
bei 16° und 749 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{13}O_5$ N S (Mol.-Gew.) 343,18)	
N 4,08%	N 4,07%.

1-Methylsulfon-5-Rhodananthrachinon.



Wie bereits in der Einleitung erwähnt wurde, kann

man aus Aminen der Anthrachinonreihe die entsprechenden Rhodanide darstellen, indem man zuerst die Diazoverbindung darstellt und dann in dieser die Diazogruppe durch einfaches Verkochen mit Rhodankalium in wässeriger Lösung durch Rhodan ersetzt. Im Einzelnen verfuhr ich dabei in folgender Weise: 10 g Amidosulfon wurden pulverisiert und in 20 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst. Dann wurde mit 40 ccm Nitrosylschwefelsäure von dem eingangs erwähnten Gehalt an salpetriger Säure versetzt und 2—3 Stunden gerührt. Die Beendigung der Reaktion wurde daran erkannt, dass ein Tropfen der Diazotierungsflüssigkeit auf wenig Eis gebracht, keine roten Flocken mehr ausschied. War dies der Fall, so wurde das Ganze auf Eis gegossen, mit Wasser verdünnt und abfiltriert. In vielen anderen Fällen fällt auf Eis das schwerlösliche Diazosulfat aus und man kann durch Filtrieren von der Schwefelsäure trennen, die beim Verkochen das Entstehen von Oxyderivaten begünstigt. Hier war jedoch eine Trennung auf diesem Wege nicht möglich, da das Diazosulfat sich als zu löslich erwies. Was auf Eis ausfiel, war lediglich ein leichter Schaum von Verunreinigungen. Um die schädliche Wirkung der Schwefelsäure auszuschalten, wurde bei den ersten Versuchen mit sehr viel Wasser verdünnt und dann erst verkocht. Man erhält bei diesem Verfahren allerdings eine gute Ausbeute, aber das Rhodanid ist immerhin noch durch Oxyanthrachinon verunreinigt. Das schadet zwar für die Verseifung und die Darstellung von Äthern aus dem Merkaptan nicht, da das Oxyderivat in der alkalischen Lösung verbleibt, für die Darstellung eines reinen Rhodanides jedoch ist diese Nebenreaktion nach Möglichkeit zu vermeiden. Dies gelang auch und zwar auf folgendem Wege: Die filtrierte Lösung des Diazosulfats wurde auf 1 Liter verdünnt, mit 5 g Rhodan-

kalium versetzt und in der Kälte über Nacht stehen gelassen. Das zuerst ausfallende rote Diazorhodanid gab besonders beim Umrühren einen grossen Teil seines Stickstoffs unter Aufschäumen ab. Am andern Morgen wurde das Gemenge von Rhodanid und Diazorhodanid abfiltriert und mit $^1/_4$ Liter Wasser verkocht, nachdem noch etwa 2 g Rhodankalium zugesetzt worden waren. Nach beendeter Stickstoffentwicklung konnte ein krystallinisches Rhodanid von hellbrauner Farbe abfiltriert werden. Die Ausbeute betrug ca. 80 %. Aus Nitrobenzol krystallisierte die Substanz in mikroskopischen Täfelchen von hexagonaler Grundfläche, die nach vorausgegangener starker Zersetzung bei 340° schmolzen. Beim Umkrystallisieren der Substanz aus Nitrobenzol erleidet ein Teil derselben eine tiefgehende Zerstörung. Kocht man nur 2 Minuten, so erhält man statt der grüngelben, krystallinischen Ausscheidung eine dunkelbraune Masse, aus der man durch Umkrystallisieren kein reines Rhodanid mehr gewinnen kann. Um diese Zersetzung zu vermeiden, wurde deshalb der folgende Weg eingeschlagen: 30 ccm Nitrobenzol wurden zum Sieden erhitzt. Ferner wurde ein mit Nitrobenzol befeuchtetes Faltenfilter und ein passender abgesprengter Trichter im Dampfschrank vorgewärmt. War dies erreicht, so wurde 1 g Substanz in das Nitrobenzol eingetragen, unter Umschütteln rasch gelöst und sofort durch das vorbereitete Filter abfiltriert. Das so erhaltene Rhodanid war sehr hell und reiner, als es sich beim Kochen mit Tierkohle ergab. Auch in anderen Fällen wurden nach dieser Methode bessere Erfolge erzielt, wenngleich die Unterschiede nicht so bedeutend waren.

Bei dem vorliegenden Rhodanid stellte sich zum ersten male eine Schwierigkeit ein, die später auch bei seinen Derivaten vorhanden war. Die Schwefel-

bestimmungen fielen nämlich zu niedrig aus, und nach der Cariusschen Methode ergaben sich selbst bei zweitägigem Erhitzen noch 0,6% Schwefel zu wenig; die Dennstedtsche Bestimmung mit Soda führte hier zum Ziel, wenn auch manchmal erst nach mehreren Versuchen. Dieselbe Erscheinung hatte Gundlach bei Schwefelbestimmungen an 1-5-Derivaten beobachtet, während eine Schwierigkeit, den Schwefel zu oxydieren, z. B. bei 1-8- und 1-4-Derivaten keineswegs vorliegt.

Analyse:

0,1920 g gaben 7,3 ccm Stickstoff
bei 14° und 736 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16} H_9 O_4 N S_2$ (Mol.-Gew. 332,24).	
N 4,08%	N 4,31%.

0,1689 g gaben 0,2251 g $BaSO_4$.

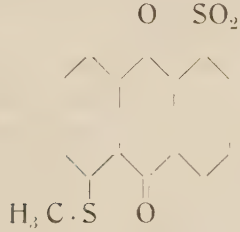
Berechnet:	Gefunden:
S 18,67%	S 18,30%.

1-Methylsulfon-5-Merkaptan.

In der Einleitung wurde bereits erwähnt, dass die Rhodanide der Anthrachinonreihe durch alkoholisches Kali leicht aufgespalten werden können, wobei Alkalisalze der Merkaptane erhalten werden, aus denen man durch Ansäuern leicht die freien Merkaptane gewinnen kann. Im vorliegenden Falle verfuhr ich folgendermassen: 0,5 g Rhodanid wurden mit 25 ccm Alkohol sehr fein verrieben und dann in einem Erlenmeyer mit 5 ccm einer 10%igen Lösung von alkoholischem Kali erhitzt. Fast augenblicklich färbte sich die Lösung tiefviolett unter Bildung des Alkalimerkaptansalzes. Nach einigen Minuten wurde mit heissem Wasser verdünnt und von etwas ungespaltenem Rhodanid abfiltriert. Im Filtrat

wurde durch Essigsäure das freie Merkaptan in Gestalt orangefarbener Flocken ausgefällt. Da es unbeständig ist, wurde es nicht analysiert, vielmehr wurde mit der Ausfällung sofort ein Färbungsversuch gemacht. Dies geschah in der Weise, dass 5 g gut durchgeweichte Wolle in die Emulsion des Disulfides eingetragen wurden. Nun wurde etwa $^1/_2$ Stunde unter Umschütteln zum Sieden erhitzt, nach welcher Zeit das Merkaptan zum grossen Teil als Disulfid auf die Faser gegangen war. Die Wolle wurde gewaschen und getrocknet; sie zeigte eine gleichmässige, braungelbe Farbe, die allerdings ziemlich unansehnlich war.

1-Methylsulfon-5-Methyläther.



Die Alkalisalze der Merkaptane reagieren, wie schon in der Einleitung erwähnt wurde, in verdünnter alkoholischer Lösung sehr leicht mit Halogenalkylen unter Bildung von Äthern. So sollte auch der Methyläther des 1-Methylsulfon-5-Merkaptans dargestellt werden. Die ersten Versuche misslangen jedoch entweder vollständig oder gaben sehr geringe Ausbeuten. Da dieses anormale Verhalten nicht durch die SK-Gruppe bedingt sein konnte, lag eine gewisse Wahrscheinlichkeit vor, dass es durch die Methylsulfongruppe veranlasst sei. Es wurden deshalb einige Sulfone, insbesondere Methylsulfone, der Einwirkung von 10%igem alkoholischem Kali unterworfen, und es zeigte sich in allen Fällen,

dass die meist gelben Krystalle beim Kochen im Laufe weniger Minuten mit tief blauer oder violetter in Lösung gingen. Diese Lösung enthielt aber nicht etwa das Alkalisalz des Merkaptans, denn sie war an der Luft beständig und reagierte nicht mit Jodmethyl. Mit Säuren konnten braune bis gelbe Niederschläge gefällt werden, deren Zusammensetzung nicht näher untersucht wurde. Jedenfalls war aber festgestellt, dass in dem 1-Methylsulfon-5-Merkaptan nicht nur die Merkaptan-, sondern auch die Sulfongruppe angegriffen wurde, und dass sich an beiden Substituenten lösliche Alkalisalze bildeten. Auf diese Weise wurde demnach das Ausfällen des Methyläthers verhindert, und es galt also beim Spalten des Rhodanides einen gleichzeitigen Angriff an der Methylsulfongruppe zu vermeiden. Diese Bedingung konnte wenigstens teilweise erfüllt werden bei Anwendung einer alkoholischen Kalilösung von geringerer Konzentration. Folgendes Verfahren führte noch am besten zum Ziele: 1 g sehr reines und fein verteiltes Rhodanid wurde mit 25 ccm Alkohol aufgeschlemmt und dann mit 40 ccm einer 3%igen alkoholischen Kalilösung gekocht, bis der grösste Teil des Rhodanids mit violetter Farbe in Lösung gegangen war. Alsdann wurde mit 50 ccm heissem Wasser verdünnt und abfiltriert. Das Filtrat wurde in einem Erlenmeyer zu 0,5 g Jodmethyl gegeben. Die Lösung färbte sich beim Kochen zuerst dunkelgrün, und im Laufe von 5–10 Minuten schied sich der Methyläther als brauner Niederschlag ab, während die Lösung eine tiefbraune Färbung zeigte. Der Rest des Rhodanides, der auf dem Filter zurückgeblieben war, wurde getrocknet, sorgfältig pulverisiert und unter denselben Bedingungen auf Methyläther verarbeitet. Der gesamte Niederschlag wurde abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet. Da auch bei der Anwendung der verdünnten alkoholischen Kali-

lösung immer noch eine Zersetzung des Merkaptans an der Sulfongruppe stattfand, betrug die Ausbeute nur 60%.

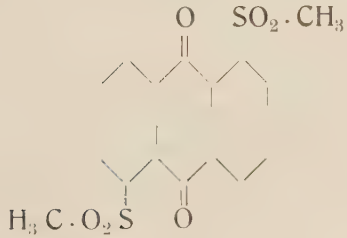
Trotzdem zur Darstellung des Methyläthers von analysenreinem Rhodanid ausgegangen wurde, und obgleich das Rohprodukt krystallinisch ausfiel, machte die Krystallisation des Äthers grosse Schwierigkeiten. Beim Umkrystallisieren aus Eisessig fanden sich neben den Krystallen stets amorphe, dunkelbraune Flocken. Diese Schwierigkeit wurde schliesslich auf folgende Weise überwunden: 1 g Methyläther wurde mit 75 ccm Eisessig ausgekocht, wobei dunkelbraune Massen zurückblieben, von denen abfiltriert wurde. Nun wurde mit 50 ccm heissem Wasser versetzt, worauf beim Abkühlen zuerst wieder ein amorpher Niederschlag ausfiel. Bei etwa 50° zeigten sich Spuren von Krystallen in der Lösung; nun wurde wieder abfiltriert, die Lösung noch einmal zum Sieden erhitzt und durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser langsam abgekühlt. Jetzt fiel der Äther in hellbraunen, schönen Nadeln aus, die bei 232° schmolzen.

Analyse:

0,1563 g gaben 0,2167 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_4S_2$ (Mol.-Gew. 332,24)	
S 19,31%	S 19,04%.

1-5-Disulfon.



Zur Darstellung des Disulfones konnte von nicht-krystallisierte mMethyläther ausgegangen werden. Das Verfahren zur Darstellung war folgendes: 1 g sehr fein pulverisierter Methyläther wurde mit 50 ccm Eisessig erhitzt, worin er sich fast vollständig auflöste. Nun wurden 2 g Chromtrioxyd in 2 ccm heissem Wasser gelöst und dann mit 20 ccm Eisessig versetzt. Diese Lösung wurde in kleinen Anteilen zu der Lösung des Äthers hinzugefügt. Zuerst trat lebhafte Oxydation unter Aufsieden ein und die braune Lösung wurde allmählich grün. Mit dem Hinzufügen der Chromsäurelösung wurde nun solange fortgefahren, bis die Lösung der Substanz wieder eine bräunliche Farbe hatte, ein Zeichen, dass das Oxydationsmittel im Überschuss vorhanden war. Nun wurde noch 1—2 Minuten gekocht, wobei schon ein grosser Teil des Sulfons krystallinisch ausfiel. Nach dem Erkalten wurde mit Wasser verdünnt und nach einiger Zeit der abgesetzte Niederschlag abfiltriert. Er wurde zur Entfernung des Chromoxyds mit verdünnter Salzsäure und dann mit Wasser bis zur neutralen Reaktion ausgewaschen. Die Ausbeute betrug etwa 80%.

Da das Disulfon in Eisessig und anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war, wurde es zuerst aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Bei der Verbrennung zeigte sich jedoch, dass die Substanz noch Chromoxyd enthielt, das beim Umkrystallisieren mit Nitrobenzol nicht hatte entfernt werden können. Es war also nicht möglich, dies bequeme Lösungsmittel zu benützen, von dem 25 ccm 1 g Substanz lösten, sondern es musste zu dem unbequemeren Eisessig gegriffen werden, von dem zum Lösen von 1 g Substanz 1100 ccm erforderlich waren. Das Disulfon krystallisierte in schönen, hellgelben Nadeln, deren Schmelzpunkt über 360° lag.

Analyse:

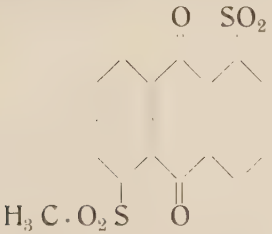
0,1695 g gaben 0,3287 g CO_2 und 0,0504 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 364,24)	
C 52,71 %	C 52,89 %
H 3,32 %	H 3,33 %.

0,1772 g gaben 0,2239 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 17,61 %	S 17,35 %.

1-5-Dimethylsulfon aus 1-5-Dirhodanid.



Zur Konstitutionsbestimmung des oben beschriebenen Disulfons wurde das 1-5-Dimethylsulfon, von 1-5-Diaminoanthrachinon ausgehend, dargestellt. Der Weg war folgender: Aus 1-5-Diamidoanthrachinon wurde nach Gundlach das 1-5-Dirhodanid erhalten. Ganz wie es von Gundlach beim 1-5-Äthyläther geschehen war, wurde nun auch der von ihm nicht analysierte Methyläther gewonnen. Aus diesem endlich ergab sich das krystallisierte Disulfon auf folgendem Wege: 1 g Methyläther wurde sehr fein pulverisiert, mit 20 ccm Eisessig zu einem Brei verrieben und zum Sieden erhitzt. Trotzdem bei weitem nicht die ganze Substanz in Lösung ging, konnte die Oxydation mittels Chromtrioxyd genau so vorgenommen werden, wie in dem bereits beschriebenen Falle, mit dem einzigen Unterschied, dass etwas

mehr Chromsäure nötig war, infolge der Anwesenheit zweier SCH_3-Gruppen. Auch hier fiel das Disulfon schon während der Reaktion krystallinisch aus; es wurde genau so behandelt, wie das vorhergehende Derivat und ergab 80% Ausbeute. Aus Eisessig wurden unter denselben Bedingungen, wie vorhin, schöne, hellgelbe Krystalle gewonnen, deren Schmelzpunkt über 360° lag.

Analyse:

0,1652 g gaben 0,3174 g CO_2 und 0,0517 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 364,24)	
C 52,71%	C 52,93%
H 3,32%	H 3,50%.

0,1706 g gaben 0,2218 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 17,61%	S 17,85%.

Die Identität der beiden auf verschiedenem Wege dargestellten Dimethylsulfone sollte nun bewiesen werden. Eine Schmelzpunktbestimmung konnte hier nicht zum Ziele führen, da beide Substanzen beim Erhitzen auf 360° nicht schmolzen, sondern sich lediglich sehr stark zersetzten. Deshalb wurde versucht, durch Bestimmung der Krystallform beider Substanzen zum Ziele zu kommen, eine Arbeit, welche Herr Professor Dr. Osann in liebenswürdigster Weise übernahm. Die aus Eisessig erhaltenen Krystalle stellten sich jedoch unter dem Mikroskop als lange Nadeln dar, an denen eine Messung vollständig unmöglich war, und die aus Nitrobenzol bei rascher Fällung erhaltenen gedrungenen Krystalle waren zu klein und zu schlecht ausgebildet, als dass eine einigermassen genaue Winkelmessung möglich gewesen wäre. Also auch dieser Weg führte nicht zum

Ziel. Wir dürfen aber wohl dennoch beide Disulfone als identisch ansehen, wenn wir alle folgenden Punkte in Betracht ziehen:

1. Es besteht grosse Wahrscheinlichkeit, dass die Nitrogruppe bei der Nitrierung des α-Methyläthers eine α-Stellung besetzt hatte.

2. Der Schmelzpunkt beider Sulfone liegt über 360°, während das 1-8-Dimethylsulfon bei 318° und das 1-4-Dimethylsulfon bei 280° schmilzt.

3. Die Krystallform ist sowohl in Eisessig, als in Nitrobenzol augenscheinlich dieselbe.

4. Von den beiden Sulfonen braucht je 1 g um sich in der Hitze aufzulösen, 1100 ccm Eisessig, während die übrigen bekannten Dimethylsulfone viel leichter löslich sind.

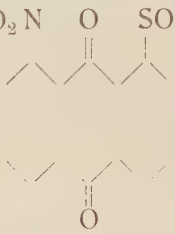
5. In beiden Reihen ist der Schwefel so schwer oxydierbar, dass es fast unmöglich ist, richtige Schwefelbestimmungen zu erhalten.

6. Beide Dimethylsulfone unterliegen in gleicher Weise der Einwirkung von alkoholischem Kali, die Reaktionsdauer ist dieselbe, und die entstehenden Lösungen haben dieselbe rotviolette Farbe. Im Gegensatz dazu werden die beiden anderen Disulfone viel rascher angegriffen und die entstehenden Lösungen sehen blau aus.

In Anbetracht all dieser Gründe kann man wohl mit Sicherheit die beiden in Frage stehenden Disulfone als identisch ansehen. Demnach ist das erste Dimethylsulfon von bisher unbekannter Konstitution das 1-5-Derivat und dementsprechend muss das erste Merkaptan das 1-Methylsulfon-5-Merkaptan sein.

Auch in der folgenden, isomeren Reihe sollen bei den einzelnen Stoffen die Konstitutionsformeln gegeben werden, während der Beweis für ihre Richtigkeit erst am Schlusse dieser Arbeit geliefert werden kann.

1-Methylsulfon-8-Nitroanthrachinon.



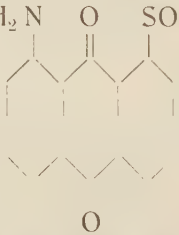
Zu Beginn des experimentellen Teiles ist die Darstellung und Reingewinnung dieses Stoffes bereits eingehend geschildert worden; er ist das dort als Nitroderivat II bezeichnete Produkt der Nitrierung. An dieser Stelle erübrigt es sich also noch, die Resultate der Analyse anzugeben:

Analyse:

0,2007 g gaben 0,1380 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_9O_6NS$ (Mol.-Gew. 331,15)	
S 9,68%	S 9,44%.

1-Methylsulfon-8-Amidoanthrachinon.



Dieser Stoff wurde genau so dargestellt, wie das 1-5-Derivat. Bemerkenswert ist, dass sich aus der grünen Lösung, die das Reduktionsprodukt zuerst bildet, das Amin erst nach $^1/_2$ stündigem Kochen auf dem Dampfbad auszuscheiden begann. Die Base ergab sich

in einer Ausbeute von 77%; sie krystallisierte aus Pyridin in dunkelvioletten Nadeln vom Schmelzpunkt 275°. Zum Umkrystallisieren von 1 g Substanz wurden 5 ccm Pyridin angewandt und nach dem Abfiltrieren der ausgeschiedenen Krystalle konnte durch Verdünnen mit Wasser eine zweite Ausbeute gewonnen werden.

Analyse:

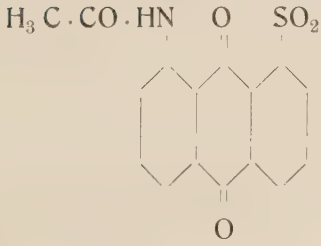
0,2018 g gaben 0,1559 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{15}H_{11}O_4NS$ (Mol.-Gew. 301,17)	
S 10,65%	S 10,61%.

0,1970 g gaben 8,1 ccm Stickstoff bei 18,5° und 749 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,65%	N 4,65%.

Acetylderivat.



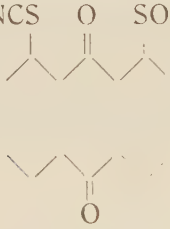
Auch in dieser Reihe wurde zur Charakterisierung des Amidosulfons die Acetylverbindung dargestellt und zwar in derselben Weise, wie das schon bei dem 1-5-Derivat angegeben ist. Dabei ergaben sich 82% Ausbeute an Rohprodukt. Dieses wurde aus Alkohol in schönen, hellbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 270° erhalten. Zum Lösen von 1 g der Substanz waren etwa 150 ccm Alkohol erforderlich.

Analyse:

0,1612 g gaben 5,85 ccm Stickstoff
von 16° und 748 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17} H_{13} O_5 N S$ (Mol.-Gew. 343,18)	
N 4,08%	N 4,13%.

1-Methylsulfon-8-Rhodananthrahinon.



Zur Darstellung des 1-Methylsulfon-8-Rhodananthrachinons wurde 1 g des Amidosulfons in 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure gelöst und im übrigen in genau derselben Weise verfahren, wie bei dem 1-5-Sulfonrhodanid. Auch hier schied sich auf Eis kein Diazosulfat aus und deshalb wurde die filtrierte Diazolösung in der Kälte mit Rhodankalium versetzt und nach längerem Stehen das Diazorhodanid in derselben Weise, wie bereits angegeben, zum Rhodanid verkocht. Die Ausbeute betrug 78%. Bei dem vorliegenden Rhodanid wurde der Versuch gemacht, aus der schwefelsauren Lösung, die von dem Diazorhodanid abfiltriert worden war, ebenfalls Rhodanid zu gewinnen. Es entstand beim Kochen auch ein krystallinisches Produkt, aber bei dem Versuch, dasselbe zu verseifen, bildete es eine braune Lösung, aus der mit Jodmethyl kein Äther gewonnen werden konnte. Dagegen fiel mit Säuren ein reichlicher Niederschlag aus, der sehr wahrscheinlich

aus Oxy bestand. Auch hier wurde aus Nitrobenzol ohne Anwendung von Tierkohle krystallisiert, nach der Methode, die oben bereits angegeben worden ist, da andernfalls eine starke Zerstörung des Rhodanids eintritt. Auf 1 g Substanz wendet man 5—6 ccm an und kann schon nach $^1/_4$ Stunde die ausgefallene Krystallmasse abfiltrieren. Man erhält mikroskopische Prismen, die bei 277° schmelzen. Das Rhodanid ist merkwürdiger Weise schon in Äther von gewöhnlicher Temperatur etwas löslich, während andere Rhodanide meist nur aus hochsiedenden Lösungsmitteln umkrystallisiert werden können.

Analyse:

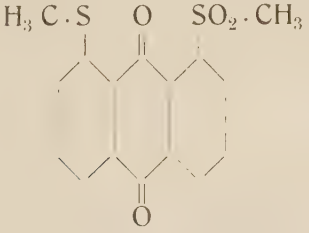
0,1616 g gaben 0,2171 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_9O_4NS_2$ (Mol.-Gew. 343,22)	
S 18,67%	S 18,45%.

0,1867 g gaben 7,58 ccm Stickstoff bei 24° und 728 mm Druck.

Berechnet:	Gefunden:
N 4,08%	N 4,33%.

1-Methylsulfon-8-Methyläther.



Aus dem Rhodansulfon wurde der Methyläther in derselben Weise dargestellt, wie dies in der anderen Reihe schon geschehen war. Um einen Angriff an der

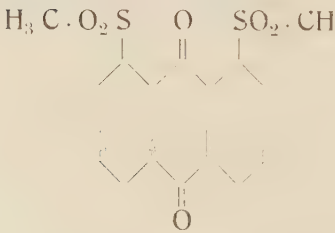
SO_2-CH_3-Gruppe zu vermeiden, wurde wiederum mit nur 3%igem alkoholischem Kali verseift. Es entstand so die violette, alkoholisch-alkalische Lösung des 1-Methylsulfon-8-Merkaptans, aus der unter denselben Bedingungen wie oben der Methyläther durch Verkochen mit Jodmethyl dargestellt wurde. Hier schied sich der Äther ziemlich leicht in roten Flocken ab, aber die Ausbeute betrug immerhin nur 64%. Die Krystallisation machte einige Schwierigkeiten. Diese wurden in der Weise behoben, dass das Produkt mit Äther in der Kälte extrahiert und dann durch Kochen in Äther gelöst wurde, aus dem sich beim Erkalten feurigrote Nädelchen abschieden, deren Schmelzpunkt zu 283° bestimmt wurde. Zum Umkrystallisieren von 1 g Substanz sind etwa 200 ccm Äther erforderlich.

Analyse:

0,1339 g gaben 0,1889 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_4S_2$ (Mol.-Gew. 332,24)	
S 19,31%	S 19,38%.

1-8-Dimethylsulfon.



Aus dem Methyl-Methylsulfon wurde das Disulfon auf genau dieselbe Art gewonnen, wie die beiden beschriebenen Sulfone, nämlich in der Weise, dass 1 g Methyläther in Eisessig suspendiert und dann mit

Chromtrioxyd oxydiert wurde. Auch hier schied sich das Reaktionsprodukt in schönen Krystallen ab und konnte durch Umkrystallisieren aus Eisessig (1 g in 20 ccm) in schönen, hellgelben Nadeln rein gewonnen werden. Der Schmelzpunkt der Substanz lag bei 318° und die Ausbeute betrug 73%.

Analyse:

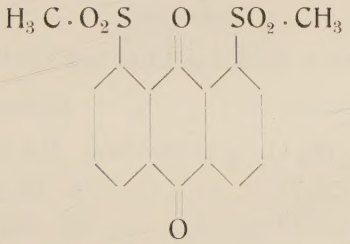
0,1609 g gaben 0,3107 g CO_2 und 0,0525 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}O_6S_2$ (Mol.-Gew. 364,24)	
C 52,71%	C 52,66%
H 3,32%	H 3,65%.

0,1609 g gaben 0,2035 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 17,61%	S 17,37%.

1-8-Dimethylsulfon aus 1-8-Dirhodanid.



Nachdem es gelungen war, durch die vorgenannte Reaktion auch das Dimethylsulfon der zweiten, isomeren Reihe darzustellen, galt es nun noch, dasselbe Disulfon, diesmal von bekannter Konstitution, zu finden. Dies war das 1-8-Dimethylsulfon, zu dessen Darstellung von dem 1-8-Damidoanthrachinon ausgegangen wurde. Das Diamin wurde nach Gattermann diazotiert, die Diazogruppe durch Rhodan ersetzt und aus dem Rhodanid

auf die mehrfach beschriebene Weise der Methyläther dargestellt. Aus dem Äther endlich erhielt ich das gesuchte Dimethylsulfon durch die schon mehrmals angewandte Oxydation mittels Chromtrioxyd in einer Lösung von Eisessig.

1 g fein pulverisierter Methyläther wurde in 10 ccm Eisessig durch Erhitzen gelöst und, wie schon beschrieben, durch ca. 3 g Chromtrioxyd oxydiert. Das Sulfon fiel sofort in prächtigen, hellgelben Nadeln aus, in einer Ausbeute von 84%. 1 g der Substanz wurde aus 120 ccm Eisessig umkrystallisiert und ergab gelbweisse Nädelchen vom Schmelzpunkt 316—317°. Das vorliegende Sulfon war also augenscheinlich mit dem vorhin beschriebenen identisch. Es wurde deshalb ein Mischschmelzpunkt bestimmt, der eine Schmelztemperatur von 317° ergab. Das 1-8-Dimethylsulfon ist also identisch mit dem Disulfon, das aus dem zweiten Nitroderivat gewonnen worden war. Demnach ist das zweite Merkaptan das 1-Methylsulfon-8-Merkaptan.

Analyse:

0,1639 g gaben 0,3155 g CO_2 und 0,0499 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16} H_{12} O_6 S_2$ (Mol.-Gew. 364,24)	
C 52,71%	C 52,50%
H 3,32%	H 3,41%.

0,1727 g gaben 0,2212 g $BaSO_4$.

Berechnet:	Gefunden:
S 17,61%	S 17,59%.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Gattermann, möchte ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen für das Wohlwollen und die vielseitige Unterstützung, die er mir bei der Ausführung dieser Arbeit hat zuteil werden lassen.